

1 548 801

- (21) Application No. 27404/77 (22) Filed 30 Jun 1977
(31) Convention Application No. 2630901 (32) Filed 9 Jul 1976 in
(33) Fed. Rep of Germany (DE)
(44) Complete Specification Published 18 Jul 1979
(51) INT. CL.² B01D 53/34
F01N 3/15
(52) Index at Acceptance
BIF 100 D1E
C1A S23X S60Y S611 S616 S61X S711 SA

Biblioth
Bur. Ind. Eig

1 AUG. 1979



(54) DEVICE FOR REMOVING OZONE FROM
GAS MIXTURES

(71) We, MESSER GRIESHEIM G.m.b.H., of Hanauer Landstrasse 330, 6000 Frankfurt/Main, Federal Republic of Germany, a Joint-Stock Company organised under the laws of the Federal Republic of Germany, do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:-
The present invention is concerned with a device for removing ozone from gas mixtures by catalysis on metal oxides.
When treating drinking water with ozone, the waste gas from the ozone treatment step can contain residual amounts of ozone. Since ozone is very toxic for humans, which is expressed by its maximum allowable concentration value of only 0.1 ppm, it is necessary to have a dependable device for the removal of ozone.
For the removal of ozone, it is known to use filters filled with active charcoal of dry, moist and wet types of construction (see German Patent Specification No. 1,937,574). The active charcoal can also be coated with catalytically-acting metal oxides or metal oxides can be used as such for the catalytic removal of ozone (see German Patent Specification No. 1,966,535). Ozone-containing waste gases can also be introduced into a furnace in order to destroy to ozone.
The active charcoal filters suffer from the disadvantage that they become exhausted and also have a tendency to combustion. Thus, they constitute a considerable danger. The burning of ozone-containing waste gases is expensive in energy. A dependable and complete removal of ozone is, in both cases, not guaranteed. On the other hand, ozone can be dependably and completely removed by means of metal oxide catalysts. However, when using these catalysts, the temperature control causes difficulties be-

cause heat is liberated in the decomposition of ozone. When the temperature is too low, there is a danger that the catalyst will become blocked by the condensation of water or other materials.

For these reasons, metal oxide catalysts have hitherto not been used in practice for the removal of ozone from waste gases.

Therefore, it is an object of the present invention to provide a device for the removal of ozone from gas mixtures by the catalytic action of metal oxides with which, in an economic manner, there can be achieved a removal of ozone which is dependable, complete and simple in every regard.

Thus, according to the present invention, there is provided a device for the removal of ozone from gas mixtures by the catalytic action of metal oxides, the catalyst being packed in granular form in a reaction vessel through which the gas mixture flows, the catalyst being held in place between sieve plates, wherein additional heating means is provided by means of steam, by means of electric resistance heating or by means of heating cartridges (as hereinafter defined), together with temperature regulation means, which keeps the catalyst mass at a temperature of over 60°C. and preferably at about 100°C., said additional heating means being adapted to be operative when the heat liberated by the decomposition of ozone is insufficient to maintain the desired working temperature.

The heating cartridges which can be used according to the present invention are sealed metal tubes containing electrical heating means.

In the case of comparatively small reaction vessels, the additional heating means preferably consists of an electric resistance heating on the wall of the reaction vessel whereas, in the case of comparatively large reaction vessels, the additional heating means can be constituted by heating car-

50

55

60

65

70

75

80

85

90

tridges arranged in the catalyst mass.

In the case of an especially advantageous embodiment of the present invention, the exit pipe from the reaction vessel is constructed as a ribbed tube heat exchanger surrounded by the inlet pipe. In this way, the heat formed by the decomposition of the ozone and the heat originating from the additional heating means can be utilised for heating the ozone-containing gas mixture flowing into the reaction vessel.

Hopcalité, a copper manganite, which can also contain small amounts of nickel or cobalt, is especially useful as the catalyst in the device according to the present invention.

The device according to the present invention does not need servicing and is of practically unlimited life. It can be readily manufactured in large units such as are needed, for example, in large drinking water treatment plants. A great advantage of the device according to the present invention is that it automatically adapts itself to varying ozone contents in the gas mixtures to be treated. In the case of high ozone contents, the additional heating means becomes inoperative as soon as the heat liberated by the decomposition of the ozone is sufficient to keep the catalyst mass at the desired working temperature. In the case of low ozone contents, the additional heating means becomes operative and maintains the catalyst mass at the desired working temperature. Thus the energy requirement is comparatively small. The energy requirement can be further reduced by utilising the hot treated gas for heating the gas mixture flowing into the reaction vessel. An appropriate heat exchanger can be arranged at the entrance of the reaction vessel so that a compact device is provided which, without further devices, can be introduced directly into the waste gas entry pipe.

The external supply of heat not only serves to keep the catalyst mass at an optimum working temperature but also to ensure a temperature which is always above the dew point of the gas mixture to be treated, blocking of the catalyst by the condensation of water or of other material thus being avoided. Thus, even in the case of unfavourable conditions, a dependable removal of ozone is achieved, the ozone being removed down to the limits of detection. The operation of the device according to the present invention is extraordinarily dependable since it contains no combustible components.

For a better understanding of the present invention, one embodiment thereof will now be described in detail, with reference to the accompanying drawing which illustrates, in longitudinal section, an embodiment of the device which is especially suitable for

comparatively small plants.

The device comprises a thin-walled vessel 11, on the wall of which there is applied an electric resistance heating 7. The desired temperature of the catalyst 4, which preferably consists of hopcalite, is maintained by means of a bimetallic temperature control 9. Current is supplied to the device by a plug socket 10. The device is completely surrounded by an insulation 8. The catalyst 4 is held in place at both ends by pairs of sieve plates, glass wool 3,5 being present between each pair of sieve plates. All parts coming into contact with ozone are made of ozone-resistant steel and all other parts of the device consist of non-inflammable material.

The ozone-containing gas mixture enters the device through pipe 1 and, in heat exchanger 2, is pre-heated by hot, ozone-free gas mixture. The gas then passes through the catalyst 4 where the ozone present therein is decomposed to oxygen, with the liberation of heat. The gas then leaves the device through exit pipe 6.

The heat exchanger 2 is preferably a ribbed tube heat exchanger. It can also be arranged outside of the actual device for the removal of ozone and, if sufficient cheap energy is available, it can also be omitted entirely. The hot, ozone-free waste gas can, after flowing through the heat exchanger 2, also pass through a further heat exchanger, this further heat exchanger preferably being constructed as an air or water heat exchanger. The purpose of this further heat exchanger is to cool, if necessary, the waste gas to a safe temperature, i.e. to about ambient temperature. When very large amounts of ozone are to be removed, the heat produced by the decomposition of the ozone can also be employed for heating purposes.

WHAT WE CLAIM IS:-

1. Device for the removal of ozone from gas mixtures by the catalytic action of metal oxides, the catalyst being packed in granular form in a reaction vessel through which the gas mixture flows, the catalyst being held in place between sieve plates, wherein additional heating means is provided by means of steam, by means of electric resistance heating or by means of heating cartridges (as hereinbefore defined), together with temperature regulation means, which keeps the catalyst mass at a temperature of over 60°C., said additional heating means being adapted to be operative when the heat liberated by the decomposition of ozone is insufficient to maintain the desired working temperature.

2. Device according to claim 1, wherein the electric resistance heating is provided on the wall of the reaction vessel.

3. Device according to claim 1, wherein the heating cartridges are arranged in the catalyst mass.

4. Device according to any of the preceding claims, wherein the exit pipe from the reaction vessel is constructed as a ribbed tube heat exchanger surrounded by the entry pipe. 10
5. Device according to any of the preceding claims, wherein the catalyst is hopcalite. 15
6. Device according to claim 1 for the removal of ozone from gas mixtures, substantially as hereinbefore described and exemplified.

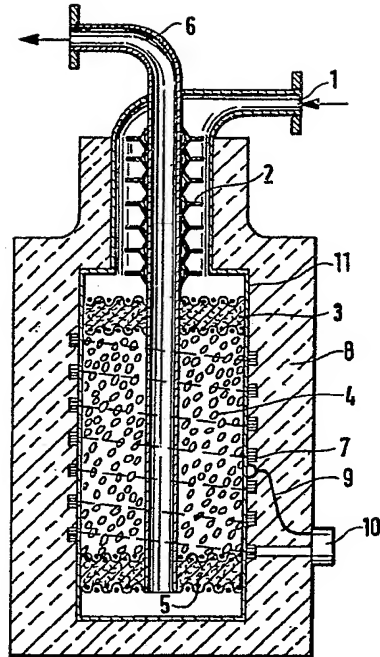
VENNER, SHIPLEY & CO.,
Chartered Patent Agents,
Rugby Chambers,
2, Rugby Street,
London, WC1N 3QU.
Agents for the applicants.

1548801

COMPLETE SPECIFICATION

1 SHEET

*This drawing is a reproduction of
the Original on a reduced scale*



公開特許公報

昭53—8363

⑪Int. Cl.²
B 01 D 53/34
B 01 J 8/02

識別記号
1 0 1

⑫日本分類
13(7) A 11
13(7) C 31

庁内整理番号
7305—4A
6639—4A

⑬公開 昭和53年(1978)1月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ガス混合物からオゾンを除去する装置

⑮特 願 昭52—74563

⑯出 願 昭52(1977)6月24日

優先権主張 ⑰1976年7月9日⑱西ドイツ国

⑲P 2630901.3

⑳発 明 者 エルハルト・アルブレヒト

ドイツ連邦共和国4000デュッセル
ドルフ・ハルベルクシュトラ
ーセ19

同 ヨゼフ・クレマー

⑲出 願 人 ドイツ連邦共和国5030ヒュルト
ヘルミユール・ハイム・クリ
ムヒルトシュトラーセ3
メツサー・グリースハイム・ゲ
ゼルシャフト・ミット・ベシユ
レンクター・ハフツンク
ドイツ連邦共和国デー6000フラ
ンクフルト・マイン・ハナウア
ー・ラントシュトラーセ330

㉑代 理 人 弁理士 渡辺迪孝

明 細 書

1. 発明の名称

ガス混合物からオゾンを除去する装置

2. 特許請求の範囲

触媒が粒状の堆積体としてガス混合物を流過させる反応塔内に配置される如くなされた金属酸化物に対する接触反応によつてガス混合物からオゾン除去する装置に於て、前記触媒の堆積体を60°C以上特に100°Cの温度に保つ温度制御を有する附加的加熱装置を有することを特徴とするガス混合物からオゾン除去する装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属酸化物に対する接触反応によつてガス混合物からオゾン除去する装置に関する。

オゾンを利用する飲料水製造の際にはオゾン処

理段階の廃ガス中の残留オゾン含有量を考慮せねばならない。人間に対するオゾンの毒性は極めて大きく、僅かに0.1 ppmのような小さいMAK値(MAK-Wert)で示される程であるから、オゾン除去の為に確実に作動する装置が要求されている。

通常オゾン除去の為に活性炭を満たされた乾燥されるか、湿気があるか、又は濡らされた構造のフィルターが使用されている(西独国公開公報1987674)。活性炭は又触媒として働く金属酸化物を被覆されることが出来、又は金属酸化物が純粋な形でオゾン除去の為に触媒として利用されることが出来る(西独国公開公報1986535)。オゾン含有廃ガスは又オゾンを分解する為に加熱燃焼装置(Feuerung)に導入されることが出来る。

併し活性炭フィルターは、消耗し、焼失する傾向がある欠点を有する。従つて活性炭フィルターは著しい危険を有する。オゾン含有廃ガスの燃焼はエネルギー消費が大きい。完全に確実に残留の恐れのないオゾンの除去は何れの場合にも保証されない。これに反して金属酸化物触媒によればオゾンは確実に残留を生ぜず除去されることが出来る。併しこのような触媒による場合に温度上昇 (Temperaturfuehrung) を伴う難点がある。何故ならばオゾンの分解の際に熱が発散されるからである。又温度が低過ぎる場合には、触媒が凝結せる水又はその他の物質によつて閉塞される危険がある。

このような理由によりオゾン除去の為に金属酸化物触媒は實際上従来使用されなかつた。

(3)

置される加熱筒 (Heizpatrone) によつて行われることが出来る。蒸気加熱も可能である。

本発明の特に有利な実施態様に於ては、反応筒からの出口導管は入口導管によつて取巻かれるリブ付管熱交換器として構成されることが出来る。これによつて最良の状態でおゾンの分解及び附加的加熱によつて生ずる熱が反応筒内に流入するオゾン含有ガス混合物の加熱に利用されることが出来る。触媒としてはホプカリート (Hopcalit)、少量のニッケル又はコバルトを含有し得る銅マンガニート (Kupfermanganit) が特に適している。

本発明による装置は監視の必要がなく、實際上無制限の寿命を有する。この装置は、例えば大規模な飲料水製造設備に必要とされる如き大型のユニットに作ることが出来る。本発明による装置の

(5)

従つて本発明に於ては、経済的な方法で何れの

点からも確実に完全な、しかも簡単なオゾン除去を可能となす金属酸化物に対する接触反応によるガス混合物からオゾンを除去する装置を提供することが目的となつている。

本発明により触媒を 80°C 以上の温度望ましくは 100°C に保つ如き附加的加熱装置を設けられた粒状の堆積体の形態の触媒がガス混合物を流過させる反応筒内に配置されるようになされている金属酸化物に対する接触反応によつてガス混合物からオゾンを除去する装置が提供されるのである。

反応筒が小型の場合には前述の附加的加熱装置は目的に応じて反応筒の壁部に配置される電気抵抗加熱装置より成ることが出来る。反応筒が大型の場合には附加的加熱は触媒の堆積体の中に配

(4)

大なる利点は、処理されるガス混合物内の自動的に変化するオゾン含有量に適応出来る点にある。オゾン含有量が高い場合には附加的加熱装置は、オゾン分解の際に開放される熱が充分になつた時に直ちに遮断され、触媒を所望の作動温度に保持する如くなされる。オゾン含有量が低い場合には附加的加熱装置が附勢されて、触媒を所望の作動温度に保つ。従つてエネルギー必要量は比較的小さい。又このエネルギー必要量は、有利に処理されるガス中に含まれる熱が反応筒内に流入されるガス混合物の加熱に利用される如くして更に低下されることが出来る。目的に応じて適当な熱交換器が反応筒の入口に配置されて、小型の装置を形成し、これが更に他の装置を必要とせず直接に廃ガス導管に接続される如くなし得る。

(6)

このような外部の熱の導入は触媒を最良の作動温度を保持するのに役立つのみならず、又常に処理されるガス混合物の露点以上の温度を保証し、これによつて触媒の閉塞を水又はその他の物質の凝結によつて回避するのに役立つ。従つて不具合な状況の場合にも確実なオゾンの除去が可能となされる。オゾンは検出限度 (Nachweisgrenze) 迄除去出来る。本発明による装置の作動は極めて確実である。何故ならば、この装置は燃焼可能な成分を含んでいないからである。

添付図面は特に小型の設備に適した本発明の実施例の長手方向断面図を示す。

この装置は薄い壁の筒体 11 より成り、これの壁部に電気抵抗加熱装置 7 が取付けられている。バイメタル温度制御装置 9 によつてホブカリート

(7)

熱交換器 2 はリブ付管熱交換器となされるのが望ましい。このような熱交換器は又充分安価なエネルギーが得られる場合にはオゾン除去用の本来の装置の外部に配置されることが出来、又全く省略されることも出来る。高温のオゾンのない廃ガスは熱交換器 2 を貫通した後で更に他の熱交換器を通されることが出来る。

この熱交換器は空気又は水熱交換器として構成出来る。このような熱交換器の目的は、必要な場合廃ガスを危険のない温度即ち大体周囲温度に冷却することである。除去されるオゾン量が極めて大なる場合には発生する熱が加熱の目的に利用されることが出来る。

本発明の実施態様は特許請求の範囲に示される他次の如くなし得る。

(9)

より成るのが望ましい触媒 4 の所望の温度が適正に保たれる。電流の供給は装置の壁ソケット 10 より行われる。装置全体は絶縁体 8 によつて包囲されている。触媒 4 はグラスウール 3, 5 が間に配置される 2 つの篩ベッドによつて保持される。オゾンと接触する部分は総て耐オゾン性の鋼によつて作られ、その他の装置の部分は不燃性の材料によつて作られている。

作動に際し、オゾン含有のガス混合物は入口導管 1 により装置内に達する。熱交換器 2 内にてガス混合物は加熱されたオゾンのないガス混合物によつて予熱される。然る後ガス混合物は触媒 4 内に導入され、こゝでオゾン成分が熱を放出して酸素に分解される。然る後ガス混合物は出口導管 6 を通つて装置から排出される。

(8)

(1) 反応筒 (11) の壁部に配置される電気抵抗加熱装置 (7) を有することを特徴とする特許請求の範囲の装置。

(2) 触媒 (4) 内に配置される加熱筒を有することを特徴とする特許請求の範囲記載の装置。

(3) 反応筒 (11) からの出口導管 (6) が入口導管 (1) により取巻かれて流れるリブ付管熱交換器 (2) として構成されていることを特徴とする特許請求の範囲及び前記 (1) 及び (2) 項の何れかに記載の装置。

(4) 触媒としてホブカリートを有することを特徴とする特許請求の範囲及び前記 (1) 乃至 (3) 項の何れかに記載の装置。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明による装置の長手方向断面図。

1 入口導管

(10)

- 2 熱交換器
- 3, 5 グラスウール
- 4 触媒
- 6 出口導管
- 7 電気抵抗加熱装置
- 8 絶縁体
- 9 バイメタル温度制御装置
- 10 壁ソケット
- 11 薄い壁の筒体

特許出願人 メツサー・グリースハイム・ゲゼルシャフト・
 ミット・ベシュレンクター・ハフツング

代理人 弁理士 渡 辺 迪

